

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **51-134256**

(43)Date of publication of application : **20.11.1976**

(51)Int.Cl. A43B 13/18

B29H 7/08

A43B 1/10

C08J 9/04

(21)Application number : **50-019587** (71)Applicant : **SHOWA GOMME KK**

(22)Date of filing : **16.05.1975** (72)Inventor : **TAKAHASHI AKIRA**
YAMAGUCHI NORIO
ISHII YOSHIMI

(54) SEMI-TRANSPARENT FINE-FOAM RUBBER FOR SHOE SOLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide semi-transparent fine-foam rubber improved with respect to the unstability of color tone of the conventional vulcanizing compounds by bridging combined resin and fiber flock with organic peroxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



特 許 願

昭和 50 年 2 月 17 日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

1 発明の名称

靴底用半透明ゴム低発泡体

2 発明者

住 所 茨城県取手市台宿 600-3

氏 名 高 橋 芳 樹 (他 2 名)

3 特許出願人

住 所 東京都中央区京橋 2 丁目 6 番地

氏 名 昭 和 ゴ ム 株 式 会 社

(国 籍) 代表者 安 倍 剛 造

4 代 理 人

東京都千代田区九の内 2 丁目 6 番 2 号 丸の内八重洲ビル 330 号
郵便番号 100 電話 (212) 3431 (代)

(3667) 弁理士 谷 山 輝 雄 (他 3 名)

明 細 書

1. 発明の名称 靴底用半透明ゴム低発泡体

2. 特許請求の範囲

ジエン系ゴムあるいはそれらのブレンドゴム

100重量部に補強剤、滑剤、活性剤など通常使用される配合剤、ロジン誘導体、石油樹脂およびフェノール樹脂誘導体のうちの一つあるいはそれらの混合物10～50重量部、3～25%の模造フロック0.1～5重量部、有機発泡剤0.5～2重量部及び有機過酸化剤0.5～1.5重量部を添加し、発泡、架橋せしめることを特徴とする架橋安定性の改善された靴底用半透明低発泡体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は靴底用ベロア一調半透明低発泡体に関するもので、更に詳しくはジエン系ゴムあるいはそれらのブレンドゴム100重量部に対し、通常の配合剤、限定された模造フロック、ロジン誘導体その他3種類の樹脂のうちの一つ類またはその混合物、有機発泡剤及び有機過酸化剤を添加し、

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-134256

④公開日 昭51.(1976)11.20

②特願昭 40-19487

②出願日 昭50.(1975)2.17

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号 7211 27

6604 27

7179 27

6681 27

⑤日本分類

122 B1

1417B1

122 C01

1417H101.2

⑤Int. Cl²

A43B 13/18

B2PH 7/08

A43B 1/10

C08J 7/04

発泡、架橋せしめることにより、広範囲の架橋条件のもとで天然ソールクレープに類似した鮮明な色調が維持され、かつ靴底としての機能を満足させる物理的性質を有する表面がベロア一調の靴底用半透明低発泡体に関するものである。

近年、天然ソールクレープが靴底用材料として多用されているが、このソールクレープは天然ラテックスを凝固させた薄いクレープシートを重ね合わせて圧縮したもので、半透明で軽くて柔軟性に富み、履き易く、雪が付きにくいなどの特徴を有する。しかし薄いシートを積層しているため層間けく離れを起し易く、特殊な接層方法が要求される。また未加硫シートであるため油や熱に弱く変形し易く、べとついたり、酸化したり変色したり性能に変動があるなどの欠点を有している。更に他の重大な欠点は含有水分が冬季になると凍結し、クレープ全体が硬化し、龜裂を生じ靴底として使用に耐えないことである。

かかる特徴ある天然ソールクレープの利点を活かすべく天然ゴムまたは合成ゴムを加硫し、未加

硫ゴムの欠点を解消し、同時に軽量化の方法として発泡化などの方法により半透明低発泡体を得んとする試みが行なわれてきた。例えば天然ゴムまたは合成ゴムに加硫剤、加硫促進剤、補強剤、滑剤など通常の配合剤の他に発泡剤と繊維フロックを添加し、加硫成形して得られる半透明低発泡体があるが、特に繊維フロックの分散性が悪く、3 μ 以下の短繊維フロックに限定されるので長繊維フロックの一定方向への配向にもとづく表面のペロー調外観と同時に平滑面や雨天時の遺跡などにおける歩行時の滑り抵抗の増加によるスリップ防止効果などは得られていない。

かかる欠点を改善する方法として特殊な石油系樹脂を添加することにより長繊維フロックの添加が可能となり外観、物性に著しく改善されたが尚加硫時の色調の変動が大きく天然ソールクレプの如き安定した色調を得るのは仲々困難であつた。本発明者等は色調変動の原因につき種々検討を重ねた結果、加硫系がその原因であることをつきとめ、新たに有機過酸化物による架橋につき研

究した結果、成形時の温度、時間の変動の影響の少ない安定した色調の半透明低発泡体を得ることができた。

本発明はジエン系ゴムあるいはそれらのブレンドゴムに補強剤、滑剤、活性剤など通常の配合剤を添加し、これに10～50重量部のロジン誘導体、石油樹脂、フェノール樹脂誘導体のうちの1種あるいは混合物の添加により微細気泡形成に導いた流動性の付与、接着力の向上、長繊維フロックの分散性の改善、また有機過酸化物架橋方式が原因である引裂力、伸びの低下の防止などの効果が得られる。また分散性が改善された状態のもとで添加される繊維フロックは長さ3～25 μ のものが適しており、0.1～5重量部の添加により表面のペロー調と歩行時のスリップ防止などの効果が得られる。本発明中ペロー調とは本発明の成形体を焼いた場合、均一緻密で一定方向に配向された繊維フロックと微細気泡との組合せによりビロードのような感触と外観を有する起毛された状態をいう。また従来の硫黄加硫系においては混

合、時間の変動は色調に大きな影響を与える。例えば高温になるに従い黄変し、淡黄白色の天然ソールクレプ的色彩は得られない。このように従来の硫黄加硫系の最大の問題点であつた加硫時の色調の不安定性が0.5～1.5重量部の有機過酸化物による架橋により後述の実施例に示す如く、著しく改善され、また色調も天然ソールクレプにより類似したものとなり、その他有機過酸化物架橋による一般的に知られた透明性効果、色調の鮮明さの効果なども当然向上した。

本発明で使用するジエン系ゴムとは天然ゴム、共役ジエンの重合体または共役ジエンを50モル%以上含む共重合体をいい、具体例としては天然ゴム(NR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ステレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)、エチレン-プロピレン共重合体ゴム(EPR)などを挙げることができる。

本発明で使用する樹脂とはロジン誘導体、石油樹脂、フェノール樹脂誘導体で、単体もしくはこ

れらの混合物である。使用量はゴム100重量部に対し、10～50重量部が適当である。効果として緻密均一な気泡構造を形成せしめるための充分な流動性の付与、長繊維フロックの分散性の改善、接着力、引裂力など物性の向上などが得られるもので添加量10重量部以下では接着力、引裂力など物性の改善効果が得られない。また50重量部以上になると発泡状態の調節が困難となり、粗大気泡となり軌道として不適当である。

本発明で使用する繊維フロックとは、木綿、羊毛などの天然繊維、スフ棉、人絹などの化学繊維、ポリアミド繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維などの合成繊維を3～25 μ に切断加工したフロックで、リンターの如き天然繊維の場合は長さが範囲内であれば切断加工する必要はない。効果としては表面におけるペロー調とスリップ防止にあり、3 μ 以下の繊維フロックは粉末状に近く、ペロー調もスリップ防止効果も得られず、単なる充てん剤の作用しか果さない。一方25 μ 以上の場合、樹脂の存在下といえども分散不良を

ひきおこし、実用不可能である。また添加量についても同様限定外では、いずれもペロアー調スリップ防止効果および分散性に難点がある。

本発明で使用する有機発泡剤とは常温で液体または固体の化合物で、加熱により分解し、ガスを発生する公知のもので、ニトロソ系、芳香族ヒドラジド系、アゾ系のいずれかで例えばアゾジカルボンアミド、ジアゾアミノベンゼン、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、トルエンスルホニルヒドラジド、ベンゼンスルホニルヒドラジドなどである。添加量は目的とする発泡体の密度により異なるが、0.7～1.1の如き範囲を目的とする場合は0.5～2重量部が適当である。

本発明で使用する有機過酸化物とは一般式 ROOR で示されるジアルキルペルオキシドで例えば、ジメチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(メチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(メチルペルオキシ)ヘキシン-3,メチル、クミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 α,α' -ジ(メチルペルオキシ)

特開 昭51-134256(3)

ジイソプロピルベンゼンまたは1,1'-ジ-(メチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1'-ジ-(メチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどでその添加量は0.5～1.5重量部で混合時の温度、架橋温度、時間などにより選択する。

また本発明で使用する補強剤は透明ゴムに通常使用される例えば含水珪酸、炭酸マグネシウムあるいは珪酸塩などで、また半透明性を失わない範囲において無機顔料、有機顔料などを使用することは一向に差支えない。

以上本発明は樹脂、繊維フロック、有機発泡剤を主体としたゴム配合物を有機過酸化物により架橋せしめ色調の安定した半透明ペロアー調、淡黄白色低発泡体を得んとするものである。

次に本発明の実施例について述べる。

実施例 1

スチレン-ブタジエン共重合体ゴムあるいはこれとポリブタジエンゴムとのブレンドゴムに含水

珪酸、活性剤、滑剤、コットンフロック、ロジン誘導体樹脂、有機発泡剤、有機過酸化物を添加し、発泡、架橋せしめ、半透明低発泡体を得た。第1表に組成を、第2表に物性および性状を示す。

架橋条件：160℃×8分

第1表組成物の物性及び性状を第2表に示す。

第 2 表

第 1 表

	1	2	3	4
SBR 1502	100	85	100	100
BR 01	—	15	—	—
含水珪酸	30	30	30	30
活性剤	2	2	2	2
ステアリン酸	2	2	2	2
エステルガム H	30	30	—	60
2,5-ジメチル-2,5-ジ(メチルペルオキシ)ヘキサン	1	1	1	1
N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン	1	1	1	1
コットンフロック(3～25 μ)	1.5	1.5	—	—
コットンフロック(3 μ 以下)	—	—	1.5	—
コットンフロック(25 μ 以上)	—	—	—	1.5
合 計	167.5	167.5	137.5	197.5

	1	2	3	4
密度 g/cm^3	0.93	0.93	1.08	0.76
引張強さ K_g/cm^2	52	54	86	27
伸び %	700	680	380	520
引裂強さ(B型) K_g/cm	26	28	16	13
接層強さ $K_g/25mm$ (注1)	14.7	14.2	6.4	12.0 (注2)
コットンフロックの分散性	良好	良好	良好	不良
表面のペロアー調	あり	あり	なし	なし
色 調	淡黄白色	淡黄白色	乳白色	淡黄白色

注1)：クロロブレン系接層剤使用、皮とゴムの接層

注2)：材質破壊

第 3 表

	1	2
SBR 1502	100	100
含水珪酸	30	30
活性 剤	2	2
活性亜鉛華	—	2
ステアリン酸	2	2
エステルガム H	30	30
2,5-ジメチル-2,5-ジ(4-ブチル ペルオキシ)ヘキサン	1	—
ジベンゾチアジールジスルフィド	—	2
テトラメチルチウラムジスルフィド	—	0.5
硫 黄	—	2
N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラ ミン	1	1
コットンフロック(3~25 μ)	1.5	1.5
合 計	167.5	173.0

第1表組成において1、2は本発明の限定内実施例で第2表に示す如く、気泡の均一さ、物性、ペロア一調、色調共に満足すべき結果が得られたが、限定外の実施例3、4は発泡状態、ペロア一調、物性に大きな差が認められいずれも本発明の目的を満すものではない。

実施例 2

実施例1と同様組成における硫黄加硫系との比較実施例を示す。第3表は組成で、第4表に物性と性状を示す。

架橋条件: A1 160℃×8分

A2 160℃×5分

第3表組成物の物性及び性状を第4表に示す。

第 4 表

密 度 ρ/cm^3	0.93	0.73
引張強さ K_0/cm^2	52	46
伸 び %	700	810
引張強さ(B型) K_0/cm	26	22
接着力 $K_0/25\text{mm}$	14.7	15.4
コットンフロックの分散性	良好	良好
界面のペロア一調	あり	あり
色 調	炭黄白色	黄白色

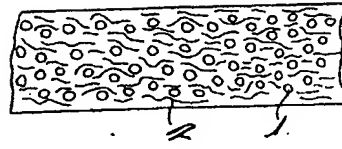
第4表においてペロア一調、物性などはほとんど差がないが色調が異なる。この色調について同一組成物による架橋温度の影響を第5表に示す。

第 5 表

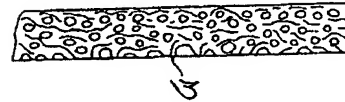
架橋温度 (℃)	コントロールとの色の差	
	1 (有機過酸化物系)	2 (硫黄系)
147	0	0
155	0.3236	2.5862
161	2.0003	5.9197
164	2.2006	6.6239

第5表は第3表の組成物1、2につき最底架橋温度147℃をコントロールとして164℃迄の温度変化による組成物の色調の変化を記憶装置付測色色差計ND-K5型(日本電色工業株式会社製)により測定したもので、組成2硫黄系は温度上昇

第 1 図



第 2 図



と共に黄変することを示すが、組成 1、有機過酸化物系は変化の程度が遙かに少なく、また色調も淡黄白色が維持されることを示している。

以上本発明は樹脂、繊維フロックを組合せ、有機過酸化物にて架橋せしめることにより従来の硫黄加硫系が有する色調の不安定性を改善するもので、淡黄白色の靴底用ペロー調半透明低発泡体を得るものである。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明による低発泡体の発泡した気泡と繊維フロックが分散した状態を示す拡大断面図で、第 2 図は第 1 図の発泡体の表面の拡大断面図である。

- 1 … 発泡した気泡
- 2 … 繊維フロック
- 3 … 表面

5 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
- (2) 図面 1通
- (3) 委任状 1通 追って提出致します
- (4) 出願審査請求書 1通

6 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

千葉県東葛飾郡沼南町高柳 1742-5

山 谷 紀 夫

千葉県流山市西深井 990

若 井 好 美

(2) 特許出願人

(3) 代理人

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 2 号 丸の内八重洲ビル 330 号

(6348) 弁理士 箕 浦 清

同所 (6754) 同 岸 田 正 行

同所 (6753) 同 新 部 興 治